

MATERIAIS E ENERGIA. CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS

Artigo submetido em Setembro de 2008
e aceite em Janeiro de 2010

DULCÍNEA SANTOS ^{(1) (*)}, IBRAHIM GULYURTLU ⁽¹⁾ e ISABEL CABRITA ⁽¹⁾

Resumo

Os combustíveis fósseis são responsáveis pelo fornecimento de três quartos da energia consumida no mundo. Importantes desenvolvimentos têm sido e continuam a ser feitos na área da conversão termoquímica de combustíveis visando a produção e fornecimento seguro de energia a preços acessíveis e com reduzido teor de emissões para a atmosfera. Assim, a procura de materiais capazes de serem usados a temperaturas cada vez mais elevadas tem crescido continuamente nas últimas décadas. Neste trabalho é efectuada uma síntese sobre o estado da arte dos materiais mais usados no fabrico de equipamento destinado à produção de energia através de tecnologias associadas aos processos de conversão termoquímica (combustão, nomeadamente em leito fluidizado, gaseificação, liquefacção e pirólise) de diversos combustíveis. Para determinação da adequabilidade dos materiais no que diz respeito quer à sua resistência à corrosão, quer às suas propriedades termomecânicas, é feita a correlação das características dos vários processos e das características de agressividade/corrosividade dos combustíveis (fósseis, biocombustíveis e resíduos) com as características dos materiais de construção de equipamento a usar.

Palavras-Chave: Energia, Materiais, Corrosão, Conversão Termoquímica de Combustíveis, Hidrogénio

MATERIALS AND ENERGY. THERMOCHEMICAL CONVERSION OF FUELS

Abstract

Fossil fuels are responsible for three quarters of energy supply in the world. Regarding thermochemical conversion of fuels, significant developments have been made and are in progress taking into account security of energy production and supply at affordable cost and with reduced environmental impact. The demand of materials capable of operating at much higher temperatures has grown continuously in the last decades. In this work, a synthesis is made about the state of the art of materials currently used for manufacture of equipment for energy production by means of technologies associated with thermochemical processes (combustion, namely in fluidized bed, gasification, liquefaction and pyrolysis) of different fuels. Characteristics of different conversion processes and aggressivity/corrosivity characteristics of fuels (fossil, biofuels and waste) are correlated with characteristics of materials to be used for equipment manufacturing, concerning their resistance to corrosion and thermomechanical properties.

Keywords: Energy, Materials, Corrosion, Thermochemical Conversion of Fuels, Hydrogen

1. INTRODUÇÃO

Na área da energia, são de interesse científico e político todos os assuntos ligados a futuras fontes de energia, segurança no fornecimento de energia, conversão de energia e aspectos relacionados com as alterações climáticas

e emissões. Embora estas questões sejam de interesse geral, é evidente que as soluções variam conforme as situações.

Produção, transporte e uso de energias mais eficientes são metas a atingir em

todos os sectores ligados à energia. Para tal, é da maior importância o desenvolvimento de materiais tendo em conta a inovação do “design”, o aumento do tempo de vida útil e dos intervalos de manutenção, e o sucesso

⁽¹⁾ LNEG, I.P./ Unidade de Emissões Zero, Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa

^(*) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: dulcinea.santos@lneg.pt

de funcionamento nas condições mais adversas.

A produção de energia térmica, a nível mundial, com base em combustíveis fósseis é a principal fonte de produção de energia. Aspectos ligados ao uso de combustíveis fósseis visam a segurança de abastecimento, o limite das reservas, os custos da electricidade e as emissões de poluentes e de gases com efeito de estufa. Assim, para os vários processos de conversão termoquímica para produção de energia, os desenvolvimentos têm por objectivo reduzir os custos de instalação, operação e manutenção, e aumentar a eficiência das instalações de produção. Para tal, o desenvolvimento das várias tecnologias deve também estar ligado à investigação e desenvolvimento na área dos materiais.

As propriedades dos materiais definem os limites de temperatura e pressão, e o desenvolvimento de materiais mais resistentes ao calor permitem maior eficiência energética. A segurança no fornecimento e os custos de manutenção estão intimamente ligados às características e ao custo dos materiais de construção, e podem ser conseguidos progressos através do desenvolvimento de materiais de alta qualidade, mais baratos, e de tecnologias de fabrico de componentes mais eficientes, sendo importante um melhor conhecimento do comportamento de materiais em condições termomecânicas e atmosferas severas. Este trabalho tem por objectivo efectuar uma síntese sobre o estado da arte dos materiais mais usados no fabrico de equipamento destinado à produção de energia através de tecnologias associadas aos processos de conversão termoquímica de combustíveis.

2. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE ENERGIA

2.1. Aços e ligas metálicas

Os materiais vulgarmente usados no fabrico de equipamentos para produção de energia térmica ou termoelectrica são os aços e as ligas metálicas.

Em centrais termoelectricas o aumento da eficiência energética depende da

temperatura de serviço. Nas décadas recentes verificou-se o desenvolvimento de novos aços resistentes ao calor para caldeiras e turbinas que conduziram a progressos significativos na produção de energia através da queima do carvão. Aumento dos parâmetros do vapor de cerca de 180 bar e 540-560 °C para condições ultra-supercríticas de 300 bar e 600 °C conduziram a aumentos de eficiência de cerca de 40 % em 1980 para 43-47 % em 2006 [1]. Prevê-se que nos próximos 15 anos a temperatura dos equipamentos de produção de energia seja de cerca de 700 °C, o que implica temperaturas nos tubos dos superaquecedores da ordem dos 750-800 °C [2]. Torna-se ainda mais necessário o desenvolvimento de esforços no sentido de se obterem altas eficiências, se as centrais termoelectricas englobarem a captura de CO₂.

De acordo com a literatura [3], na **Figura 1** apresentam-se as contribuições que o desenvolvimento de alguns materiais e outros ciclos de funcionamento podem ter no aumento da eficiência energética. Estes desenvolvimentos são muito significativos em termos dos requisitos de redução de emissões de CO₂ a nível mundial, uma vez que se estima que 1 % de aumento da eficiência energética conduza a uma redução de cerca de 1 MT de emissões de CO₂ durante a vida útil de um sistema de 800 MWe [3].

Os aumentos de temperatura e pressão, os quais implicam aumento da eficiência energética, causam aumentos de tensão nos tubos e condutas, que podem ser compensados por aumento da espessura das suas paredes, o qual por seu lado aumenta o risco de degradação por fadiga térmica devido às amplitudes térmicas verificadas no ciclo de funcionamento. Ligas de níquel são os materiais adequados para componentes sujeitos a condições severas de temperatura e pressão [1]. Embora haja um aumento da eficiência energética, o preço destas ligas é bastante superior ao dos aços, devendo-se ter em conta este facto. Assim, com vista à redução de custos de investimento, tem-se procurado o desenvolvimento de aços mais resistentes ao calor capazes de serem usados a temperaturas superiores a 650 °C, os quais poderão substituir parte dos componentes constituídos por ligas de níquel mais dispendiosas. Nos últimos anos começou-se a usar uma nova classe de aços "ferríticos" 9Cr com uma estrutura martensítica estável com boa resistência à deformação [2, 4]. A sua introdução deveu-se ao facto de tubos e condutas constituídos por ligas de aço 2,25Cr-1Mo com espessuras adequadas para instalações a 540 °C terem tendência a apresentar fadiga térmica [2]. As ligas 9Cr estiveram em desenvolvimento durante mais de 25 anos. O aço P91 [5] foi desenvolvido

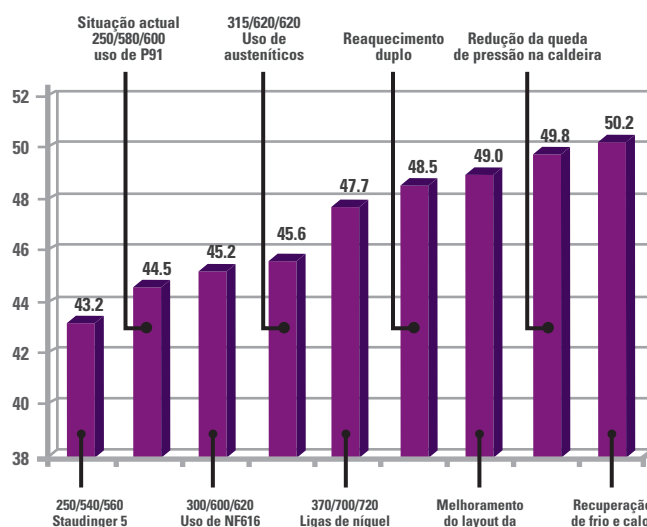


Fig. 1 - Ganhos de eficiência de centrais eléctricas devido à utilização de novos materiais e melhoria dos ciclos. Adaptado de [3].

nos Estados Unidos da América nos anos 1970 para aplicações nucleares [6], com base no aço para tubagens P9, 9Cr-1Mo [5]. Obteve-se um aumento significativo da resistência à deformação através da optimização da composição desta liga com pequenas quantidades de V, Nb e N. Posteriormente considerou-se que este aço podia ser utilizado para instalações tradicionais com vapor, e em 1984 foi incluído no código ASME, tendo sido a sua primeira aplicação em grande escala feita no Japão em 1988 [6].

O aço japonês NF616 é uma liga de aço 9Cr, inventada na Universidade de Tóquio nos anos 1980 [6]. Posteriormente foram feitos desenvolvimentos substituindo parte do molibdénio por cerca de 1,8 % de tungsténio e adicionando boro, e a liga foi aprovada em 1994 de acordo com o código ASME com o nome de P92 [5]. A sua primeira aplicação em grande escala foi feita numa central eléctrica na Dinamarca comissionada em 2001.

O aço E911 [7] foi desenvolvido na Europa em 1992, reduzindo-se o teor de tungsténio relativamente ao aço NF616, supondo-se que a longo prazo este elemento seria prejudicial para a estabilidade da microestrutura. Assim, a sua composição é baseada em 9%Cr com 1%Mo e 1%W. A sua primeira grande aplicação foi feita na Alemanha, numa central a carvão comissionada em 2002 [6].

Contudo, continuam a existir problemas com estes materiais, principalmente falhas prematuras por fluência em zonas de soldadura afectadas pelo calor. A resistência à oxidação destas ligas, devida ao vapor existente no interior de tubagens, também não é boa, dando origem à formação de espessas camadas de óxidos, as quais baixam a temperatura das tubagens. Este inconveniente é actualmente mais significativo do que era há alguns anos atrás, dado que a velocidade de transferência de calor nos superaquecedores tende a aumentar com a pressão do vapor. Assim, tem-se desenvolvido ligas com 11-12%Cr. Verificaram-se melhorias de comportamento, mas após longos tempos de exposição as ligas 11-12%Cr

apresentaram alterações dramáticas na estabilidade da microestrutura [4]. Cita-se o caso de rotura prematura de dois tubos do superaquecedor de uma instalação de ensaio de uma central Dinamarquesa [4]. Estes tubos, feitos de aço T122 (HCM12A), 12Cr-2W-VNbN [8], falharam após menos de 10% da vida útil mínima esperada para o material em questão. Estudos efectuados [4] mostraram que a microestrutura deste material apresentava sobretudo a presença de partículas grandes da fase Z, Cr(V, Nb)N, e que a quantidade dos finos carbonitritos MX ricos em V ou Nb estava longe do esperado. Estes carbonitritos MX, Nb(C, N) ou V(C, N), os quais precipitam como partículas de pequenas dimensões e densamente distribuídas contribuem grandemente para a resistência à deformação dos aços martensíticos 9-12Cr. A fase Z, Cr(V, Nb)N, contém os mesmos elementos que os carbonitritos MX, e a sua precipitação, na forma de partículas grandes, é acompanhada pela dissolução das partículas MX, conduzindo a um decréscimo considerável da resistência à fluência. Este facto leva a sérios problemas na estabilidade destes aços para longos períodos de uso.

Mais recentemente foram desenvolvidos outros aços ferríticos com 11-12%Cr, aumentando o teor em W e introduzindo Co, tais como o NF12 e o SAVE12 [9]. O cobalto melhora as propriedades mecânicas dos aços ferríticos usados em condições de elevada temperatura. Pelos motivos referidos, tem-se muitas vezes passado a usar ligas austeníticas, recorrendo-se a uma grande variedade de precipitados que aumentam a resistência da liga, os quais actuam de acordo com a temperatura de funcionamento. Devido ao seu alto teor em crómio, apresentam resistência à oxidação muito superior às dos aços ferríticos e martensíticos. Contudo, a exfoliação da película de óxidos devida à acção do vapor tem constituído um problema em centrais com superaquecedores de aço inoxidável tipo 300 [2], havendo por vezes necessidade de efectuar a lavagem dos mesmos. Mas o grande problema das ligas austeníticas é a sua

fadiga térmica, devida às suas baixas conductividades térmicas e aos seus altos coeficientes de expansão.

A resistência à fluência das ligas austeníticas depende da formação de precipitados estáveis, e da natureza dos quais para que os mesmos são alterados à medida que a temperatura aumenta. Uma vez posto um superaquecedor em serviço, os precipitados devem formar-se rapidamente e uma vez formados permanecerem estáveis durante a vida do superaquecedor. Estes precipitados originam uma desordem estável na rede e actuam como barreira ao aumento da desordem. Contudo, dado que o aumento da desordem é um processo controlado de difusão e temperatura, mesmo as ligas austeníticas com maior resistência à temperatura têm resistências menores que as ligas normalmente usadas a menores temperaturas. Pode-se diminuir a velocidade de difusão aumentando o teor em níquel ou cobalto na liga, e adicionando elementos refractários com elevados pontos de fusão, tais como Mo ou W [2]. Outra hipótese é o recurso a uma liga temperada que contenha um precipitado que esteja na fronteira da estabilidade, que se forme rapidamente mas que seja resistente ao envelhecimento. O precipitado é pré-formado numa matriz contendo elementos cuja principal finalidade é parar a difusão à temperatura de funcionamento. Para que o precipitado seja estável, o tratamento de envelhecimento deve ser feito acima da temperatura normal de funcionamento. Contudo, o tratamento de precipitação tem tendência a reduzir a ductibilidade o que pode dar origem a fissuração se as peças foram submetidas a soldadura.

Shingledecker, *et al.* [10] desenvolveram um aço inoxidável austenítico designado por CF8C plus [11], a partir do aço CF8C equivalente ao aço tipo 347, usando elementos de liga não dispendiosos, com vista a obter um material com boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, e ao mesmo tempo com boas características de fabrico, tais como fluidez, quando fundido, resistência ao desgaste a quente, sem necessidade de têmpera e com

facilidade de soldadura. Nos seus estudos [10] adicionaram Ni, Mn e N ao aço CF8C e reduziram o teor em Si. As adições de Mn e N deram origem a alterações nas características de solidificação e na microestrutura final da liga, as quais estão directamente ligadas à melhoria das suas propriedades mecânicas.

Foram desenvolvidos outros aços 18%Cr-8%Ni, nomeadamente o TP347H e posteriormente o TP347HFG tendo como base o aço TP347, e os TP304CuCbN e Tempaloy A-1 com base no aço TP304H. Relativamente aos aços 20-25% Cr, como desenvolvimentos mais recentes citam-se Alloy 800H, TP310NbN, Tempaloy A-3, NF709, SAVE25 e SANICRO25 [12].

Na Figura 2 apresenta-se o desenvolvimento de materiais no decorrer dos anos, em termos da resistência à rotura após 10^5 h de exposição a 600 °C [13]. Em 3.3 referem-se alguns aços (ferríticos e austeníticos) e ligas de zinco usados na produção de energia.

2.2. Revestimentos

Os revestimentos de materiais estruturais sujeitos a altas temperaturas têm evoluído desde a sua primeira aplicação nas pás de turbinas a gás nos anos 1950 [14]. Estes revestimentos foram desenvolvidos com o objectivo de proporcionar protecção contra a oxidação e a corrosão a quente. Revestimentos resistentes à oxidação são tipicamente revestimentos aluminizados ou revestimentos de camada exterior com elevada actividade do alumínio os quais consistem numa camada de alumina aderente [14]. Revestimentos resistentes à corrosão a quente incluem também a alumina como camada protectora, mas em adição, geralmente, contêm teores elevados de cromo para melhorar a resistência à acção do enxofre. Com vista a aumentar a durabilidade dos revestimentos resistentes à corrosão e à oxidação a quente poderão ser efectuados desenvolvimentos modificando a química quer dos revestimentos aluminizados de difusão quer dos revestimentos de camada exterior MCrAlY e efectuando um controlo mais apertado dos elementos indesejáveis nas ligas dos

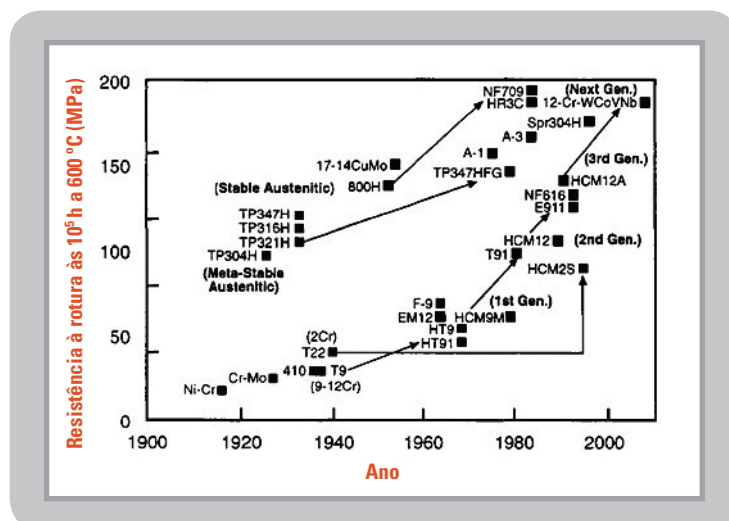


Fig. 2 - Evolução histórica de materiais em termos do aumento da resistência à rotura. Adaptado de [13].

substratos e nos revestimentos.

Uma grande variedade de processos tem sido usada para aplicação dos revestimentos. É possível depositar uma grande variedade de revestimentos que vão dos revestimentos de difusão (verifica-se difusão no substrato dos elementos depositados) aos revestimentos de camada exterior.

Os revestimentos de difusão são tipicamente formados por um processo de cementação, o qual basicamente consiste na introdução do substrato numa mistura de pó contendo os elementos de liga a serem depositados, seguida de aquecimento a alta temperatura, em atmosfera inerte, para difusão dos elementos protectores no substrato. Estes revestimentos apresentam boa ligação ao substrato mas a sua flexibilidade de composição é limitada.

2.2.1. Revestimentos intermetálicos

Na protecção de pás e ventoinhas de turbinas de combustão para produção de energia têm-se usado revestimentos intermetálicos (aluminetos, silicetos) e de barreira térmica (TBC) [14]. A duração destes revestimentos é um factor importante e nas últimas três décadas a tecnologia de revestimento evoluiu dos simples aluminetos para revestimentos metálicos mais complexos de dupla camada e revestimentos cerâmicos de barreira térmica (TBC) [15]. A selecção do revestimento a usar depende do tipo

de corrosão, do modo de funcionamento da turbina, das tensões e temperatura a que está sujeito e de outros factores. O desenvolvimento destes revestimentos está ligado às diferentes formas de corrosão que surgem à medida que a temperatura aumenta.

Verificou-se que a temperaturas muito altas, a protecção oferecida pelos aluminetos modificados com cromo é pouco superior à dos aluminetos básicos [15]. O mesmo já não se passa com os aluminetos modificados com platina, oferecendo protecção superior. Por outro lado, verificou-se o bom desempenho dos aluminetos modificados com cromo quando a temperatura não é muito elevada (inferior a 700 °C).

Os revestimentos de alumineto modificados com cromo, geralmente têm a composição MCrAlY, onde M pode ser Ni, Co, ou uma combinação dos dois. A sua composição depende do fim a que se destinam. Os revestimentos com elevado teor de alumínio (> 11 %) e baixo teor de cromo (< 23 %) são os que geralmente apresentam a melhor protecção a temperaturas elevadas. Por outro lado, a protecção a temperaturas inferiores a 700 °C depende principalmente do Cr₂O₃, sendo nestas condições, os melhores revestimentos os com alto teor de cromo (> 30 %) e com baixo teor de alumínio [15]. Podem ser adicionados outros elementos, tais como silício, háfnio, tântalo e platina.

Nos revestimentos de dupla camada, super aluminizados, a presença de elevados teores em Cr e Co nos revestimentos MCrAlY proporciona resistência contra a corrosão a quente, enquanto a camada exterior de alumineito, a qual contém cerca de 25 % de Al em massa, proporciona resistência contra a oxidação a temperatura elevada. Contudo, os revestimentos de alumineito são quebradiços e apresentam uma temperatura de transição de dúctil para quebradiço superior, e são propícios a fissuração por fadiga termomecânica durante os ciclos pára/arranca. Assim, os revestimentos MCrAlY podem ser protegidos com revestimentos de barreira térmica.

A composição do revestimento tem um efeito acentuado na resistência à fissuração apresentada pelo material revestido. Os revestimentos podem afectar negativamente a integridade do componente por dois modos: degradação das propriedades mecânicas do material base pelo ciclo de tratamento a quente associado com o processo de revestimento, se não for devidamente escolhido; baixa ductibilidade do revestimento, podendo as fissuras formadas no revestimento propagarem-se no metal base e causarem falha prematura.

Os revestimentos NiCoCrAlY têm ductilidade superior à dos revestimentos CoCrAlY e implicitamente maior resistência à fadiga termomecânica. As principais causas de falha dos revestimentos são a degradação devido a oxidação a altas temperaturas e fissuração por fadiga termomecânica.

Os revestimentos nano e submicro-estruturados possuem superior resistência à oxidação e corrosão a altas temperaturas e podem ser aplicados na área da produção de energia, nomeadamente em pás para turbinas [16]. Materiais constituídos por nano e micro-cristais possuem muitas vezes propriedades especiais que os materiais com composições idênticas mas com cristais de tamanho vulgar não têm. Estes materiais possuem propriedades mecânicas superiores devido ao seu tamanho de grão extremamente fino. As nano estruturas conduzem a oxidação selectiva, com formação de camadas de oxidação pro-

tectoras com aderência superior ao substrato, apresentando resistência à corrosão a altas temperaturas mais elevada.

2.2.2. Revestimentos cerâmicos de barreira térmica (TBC)

Os revestimentos cerâmicos de barreira térmica (TBC) reduzem a severidade das transições de temperatura e baixam a temperatura do substrato em cerca de 110 °C ou mais, melhorando a resistência à fadiga e à fluência dos componentes revestidos. A redução de temperatura pode também levar a redução na oxidação e na corrosão a altas temperaturas.

Estes revestimentos são geralmente aplicados por projecção plasma ou por deposição física em fase de vapor, sendo os mais usados na indústria, os de ítrio estabilizado com zircónia, 6-8 % de ítrio. Em serviço, os mecanismos de degradação dos revestimentos de barreira térmica incluem [16]: sinterização da superfície da camada exterior do revestimento, onde a temperatura da superfície é mais elevada; formação e/ou crescimento da camada de óxido na interface revestimento barreira térmica/revestimento subjacente (revestimento de ligação), devida ao efeito da temperatura; delaminação devida a fissuração na proximidade da camada de óxido causada pelo efeito da temperatura; oxidação do revestimento de ligação.

A sinterização ou densificação ocorre, tipicamente, quando a temperatura da superfície é superior a 1250 °C. A formação da camada de óxido devida ao efeito da temperatura ocorre por oxidação do revestimento de ligação durante o fabrico ou por oxidação do revestimento de ligação quando em serviço, e a sua espessura aumenta com o tempo de exposição. Este aumento de espessura pode conduzir a fissuração, a qual aumenta com o tempo de exposição, temperatura e/ou ciclo térmico usado.

2.2.3. Revestimentos por pintura

É feita uma síntese sobre o uso de revestimentos por pintura em componentes de instalações de produção de energia, tais como condutas, caldeiras, filtros, ciclones, etc., os quais estão sujei-

tos à acção da temperatura.

A protecção contra a oxidação de uma liga utilizada a altas temperaturas depende da sua capacidade para formar uma camada protectora de óxido isolando o substrato metálico do meio agressivo. Os aços podem ser protegidos por uma camada de óxidos de crómio, no entanto em determinadas ligas, outros óxidos, tais como Al_2O_3 e SiO_2 , oferecem também protecção. Assim, neste contexto têm sido usadas tintas pigmentadas com alumínio.

São usados revestimentos por pintura como protecção anticorrosiva e contra o desgaste do substrato metálico, até temperaturas que dependem da natureza do veículo fixo da tinta. Estão disponíveis no mercado tintas à base de uretanos de um componente e epoxi/fenólicas com alto teor em sólidos, que dão origem a revestimentos que suportam temperaturas até 200 °C, e tintas com base em resinas de fenol formaldeído/epoxídicas com alto teor em sólidos, que quando contêm carbono de silício, como carga, uma vez aplicadas podem ser sujeitas a temperaturas até 250 °C [17]. Alguns revestimentos com base em silicone apresentam boa aderência quando aplicados sobre materiais metálicos e refractários e oferecem boa resistência a choques térmicos e a temperaturas até 600 °C. Tintas formuladas com polisiloxano, com alto teor em sólidos, contendo óxido de ferro micáceo ou alumínio, podem resistir a temperaturas até 760 °C [18].

Outros revestimentos inorgânico-cerâmicos de base aquosa (contendo materiais cerâmicos ou alumínio/cerâmicos ou óxido de ferro ou aço inoxidável como carga, ou pigmentos inorgânicos pretos com elevada emissividade) podem suportar temperaturas máximas entre os 700 °C e os 815 °C.

Primários inorgânicos ricos em zinco de base aquosa podem ser usados até 550 °C e podem ser revestidos com diversos acabamentos resistentes a altas temperaturas. Primários de silicone ricos em zinco, com alto teor em sólidos têm também sido usados para aplicações a temperatura elevada.

3. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS

3.1. Processo. Tecnologias para a conversão termoquímica de combustíveis

3.1.1. Combustão

Em todo o mundo, a maior parte da electricidade é produzida a partir da combustão, sendo o carvão o combustível mais usado. Contudo, outros combustíveis podem ser usados, tais como: coque, biomassa, resíduos sólidos municipais, etc. Tem-se como objectivo a obtenção do maior calor possível, ao menor custo com o menor nível de emissão de poluentes.

O "design" da fornalha depende da forma como o combustível é fornecido e do tamanho da unidade.

O combustível contém algum material incombustível, o qual vai dar origem a cinzas, ficando as partículas de maiores dimensões no fundo da fornalha, de onde são removidas, e as partículas de menores dimensões (cinzas volantes) são arrastadas pela corrente do gás de combustão, e passam através do permutador de calor. Com vista a aumentar a eficiência da combustão, é fornecido ar em quantidade ligeiramente superior à requerida estequiometricamente para assegurar a queima do carbono tão completa quanto possível. Contudo, nos anos recentes tem sido usual adicionar ar em duas etapas: o ar na zona primária de combustão é em quantidade ligeiramente subestequiométrica, e a compensação é feita na fornalha injectando ar em quantidade superior [19]. Tal procedimento tem por objectivo controlar a formação de óxidos de azoto na zona de combustão.

Uma alternativa é a combustão em leito fluidizado. Tem a grande vantagem de permitir melhor controle da poluição, mantendo baixos os níveis de emissão de gases tóxicos. É um processo pelo qual se mantém o combustível a ser queimado em suspensão numa corrente gasosa, perfeitamente distribuída sobre a base deste leito, com velocidade suficiente e controlada, mantendo

assim esta suspensão sem promover o arrastamento do combustível e da areia que compõem o leito. Devido à excelente transferência de calor e à boa mistura no leito, pode-se atingir a combustão completa a uma temperatura de combustão significativamente mais baixa (900 a 950 °C), com benefícios do ponto de vista ambiental [19]. Apresenta ainda outras vantagens, tais como: utilização de vários combustíveis, entre eles biomassa, carvão e coque de petróleo; eliminação do uso de peças móveis na fornalha; alta eficiência de combustão; grande capacidade de queima por m², baixo custo de manutenção pela ausência de peças móveis na câmara de combustão; flexibilidade de operação; utilização de combustíveis com alto teor de enxofre. O processo de combustão em leito fluidizado é seguido de um sistema de limpeza dos gases quentes, constituído por um ciclone ou uma série de ciclones seguido de um sistema de filtração (filtro poroso).

Têm sido efectuados estudos significativos de desenvolvimento considerando a co-combustão de carvão e biomassa em leito fluidizado, e apesar das vantagens inerentes à tecnologia, já referidas, podem surgir problemas devidos a corrosão e erosão, bem como problemas devidos à deposição de escórias e incrustações na parte superior da instalação.

A corrosividade da atmosfera depende de diversos factores tais como [19]: oxigénio, ar, humidade no ar, corrente com baixa actividade do oxigénio, corrente oxigenada, gás de combustão hiperestequiométrico, gás de combustão mais ou menos estequiométrico, gás de combustão hipoestequiométrico, depósitos de cinzas, sulfatos alcalinos fundidos, compostos de vanádio fundidos, sais fundidos, gases com elevada actividade do carbono, gases com elevada actividade do azoto, gases contendo cloro e/ou HCl e misturas de gases oxidantes.

3.1.2. Gaseificação

A gaseificação é um processo que se destina à conversão de combustíveis sólidos ou pastosos em gasosos por meio de reacções termoquímicas, envol-

vendo vapor quente e ar, ou oxigénio, em quantidades inferiores à estequiométrica. Carvão, coque de petróleo, óleos pesados ou outros materiais na forma sólida ou pastosa, são pulverizados e fornecidos ao gaseificador. O gás resultante é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogénio, metano, dióxido de carbono e azoto, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo, particularmente se está a ser usado ar ou oxigénio. Este gás combustível pode ser usado para queima numa turbina, para uma célula de combustível ou como matéria-prima na indústria química.

A gaseificação tem como vantagens: permanência das cinzas e do carbono residual no gaseificador, diminuindo assim a emissão de partículas; obtenção de combustível resultante limpo, não havendo na maioria dos casos necessidade de controle de poluição; associada a catalisadores, como alumínio e zinco, a gaseificação aumenta a produção de hidrogénio e de monóxido de carbono e diminui a produção de dióxido de carbono. A gaseificação tem pois impacto não só na economia do hidrogénio, como na captura do dióxido de carbono. A gaseificação da biomassa, aparece, como alternativa limpa e renovável de energia, com grande possibilidade de aplicação em países com grandes áreas cultiváveis, em climas tropicais, onde a taxa de crescimento dos vegetais é alta.

Há vários tipos de gaseificadores, com grandes diferenças de temperatura e/ou pressão, sendo os de leito fixo ou de leito fluidizado os mais usados. A questão mais importante relativamente aos principais materiais para gaseificadores consiste no desenvolvimento e/ou escolha de materiais com excelente resistência a gases contendo enxofre em atmosferas altamente redutoras.

A gaseificação é efectuada a temperaturas muito elevadas, acima do ponto de fusão da matéria mineral existente no combustível, geralmente a 1300-1600 °C [20]. A parte central do gaseificador é revestida por materiais refractários, dado a elevada temperatura verificada. A jusante, as condições ambientais mudam e os gases podem ser

manuseados, limpos e preparados para os seus eventuais usos, através de equipamento constituído principalmente por materiais metálicos. As várias partes do gaseificador devem ser construídas com materiais resistentes aos efeitos da erosão causada pela sílica encontrada nas correntes gasosas e da corrosão causada por uma atmosfera redutora que pode conter compostos com enxofre e cloro. A atmosfera redutora limita a formação de óxidos na superfície do gaseificador, os quais constituem uma camada protectora resistente à erosão. Muitos dos aços e ligas usados nas caldeiras convencionais, encontram aqui limitações. Segundo Bakker [20], quando o teor em Cr no material é de 20 % ou mais, a corrosão devida apenas à sulfidação a alta temperatura é geralmente baixa. A presença de depósitos ricos em cloro pode causar delaminação das camadas de óxidos protectores, acelerando a corrosão. Quando tal ocorre, é preferível o uso de aços contendo Mo, os quais apresentam camadas de óxidos mais aderentes [20]. Fujikawa e Shida [21] estudaram o efeito de parâmetros ambientais tais como temperatura, H_2S , etc, na corrosão durante o processo de liquefacção (ver 3.1.3), e verificaram que para aços com aproximadamente 12 % Cr, para os quais a resistência à corrosão varia significativamente com as variações de temperatura e teor em H_2S , a adição de elementos tais como Si, Mn e Mo parece ser benéfica.

De acordo com os estudos de Tylczak e outros [22] a superfície protectora de um filme de Al é significativamente alterada pela erosão, enquanto que um filme de Fe_3Al apresenta muito boa resistência aos efeitos da erosão na atmosfera agressiva do processo de gaseificação. Ligas com base em níquel e com alto teor de níquel à medida que são sujeitas ao ataque da erosão/corrosão numa atmosfera contendo enxofre, comportam-se tal como no caso do ataque estritamente pelo efeito da corrosão [22]. A adição de elementos de ligas tais como nióbio ou molibdénio, e em particular conjuntamente de molibdénio e alumínio, podem reduzir significativamente a velocidade de sulfida-

ção [23]. Mrowec [23] verificou que uma liga Fe-30Mo-9Al apresentava elevada resistência à corrosão pelo sulfito, sendo a sua velocidade de sulfidação comparável com a do molibdénio puro.

3.1.3. Liquefacção

A liquefacção é um processo termoquímico para obtenção de combustíveis líquidos a temperaturas moderadas e pressões altas com uma pressão parcial de hidrogénio elevada e com catalisadores para acelerar a reacção e/ou provocar a selectividade do processo. O produto obtido é um líquido de maior qualidade que o obtido através do processo de pirólise.

Os combustíveis líquidos oferecem várias vantagens, entre elas a elevada densidade energética, facilidade de transporte e estabilidade no manuseamento. Podem ser utilizados tanto em queimadores convencionais como industriais. É possível produzir hidrocarbonetos que, apesar de diferentes dos hidrocarbonetos do petróleo, resultam num combustível de boa qualidade.

3.1.4. Pirólise

A pirólise é a degradação térmica do combustível sólido realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente, a temperaturas relativamente altas (500-1000 °C). Como produtos da pirólise obtêm-se gases, líquidos e sólidos, sendo a fracção de cada um deles obtida função da temperatura de operação, do tempo de permanência e, em menor escala, da pressão de operação. A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações do mesmo processo.

3.2. Combustíveis

3.2.1. Combustíveis fósseis

Actualmente, as necessidades energéticas da humanidade são fundamentalmente satisfeitas a partir dos chamados combustíveis fósseis. Existem três grandes tipos de combustíveis fósseis: o carvão, o petróleo e o gás natural. Estes

combustíveis correspondem a mais de metade das fontes de energia do mundo, servindo de base para a actividade industrial e transportes.

O carvão foi o primeiro combustível fóssil a ser utilizado para a produção de energia eléctrica nas centrais térmicas. O principal problema da utilização do carvão prende-se com os poluentes resultantes da sua combustão. É uma substância complexa e heterogénea que contém várias impurezas incluindo enxofre, cloro, azoto e compostos metálicos. A sua queima, conduz à formação de cinzas, dióxido de carbono, dióxidos de enxofre e óxidos de azoto, em maiores quantidades do que os produzidos na combustão dos restantes combustíveis fósseis. Centrais eléctricas a carvão podem estar sujeitas a corrosão severa a altas temperaturas, principalmente nos tubos metálicos do permutador de calor dos superaquecedores. As atmosferas resultantes da combustão do carvão são complexas e corrosivas, consistindo em cinzas e gases a altas temperaturas, sendo o enxofre e o cloro os principais elementos corrosivos. Segundo a literatura [24], a degradação dos superaquecedores das centrais a carvão é devida à presença de trissulfatos de ferro alcalinos (Na , K) $_3Fe(SO_4)_3$. Estes compostos resultam da reacção dos sulfatos com os óxidos de ferro (provenientes dos óxidos formados na superfície dos metais ou das cinzas) na presença de SO_3 (resultante da oxidação do SO_2). Nas condições de funcionamento, ocorre a fusão destes trissulfatos devido ao seu baixo ponto de fusão (624 °C para $Na_3Fe(SO_4)_3$, 618 °C para $K_3Fe(SO_4)_3$ [24]).

A queima de carvão pulverizado conjuntamente com o uso de turbinas a vapor tem sido desde há muito tempo a tecnologia mais difundida para produção de electricidade. Os custos elevados do investimento e os níveis elevados de emissões de dióxido de carbono são os principais inconvenientes desta tecnologia, mas a disponibilidade mundial do carvão a baixo preço torna os preços da electricidade competitivos. A presença de grandes reservas no mundo inteiro, suficientes para no mínimo outros 200 anos [1], faz com que a elec-

tricidade produzida com base no carvão seja uma futura fonte, segura, de fornecimento de energia.

Apesar das actuais tendências para o uso de gás natural para produção de electricidade nas centrais com ciclos combinados, continua a ser grande o interesse no desenvolvimento de sistemas de produção de energia com base em carvão limpo com alta eficiência. O método mais usado é baseado na gaseificação do carvão, a qual é parte integrante do ciclo combinado de produção de energia (IGCC). O carvão é gaseificado e queimado numa turbina a gás. Este processo apresenta eficiência inferior e custos superiores ao da combustão de carvão pulverizado, contudo a possibilidade de incorporar a captura do dióxido de carbono é uma vantagem atractiva. O IGCC tem também um papel importante na economia do hidrogénio. Perspectivas de desenvolvimento relativamente à captura e armazenamento do dióxido de carbono poderão conduzir a emissão zero para a produção da electricidade com base no carvão, ou seja em centrais termo-eléctricas.

No IGCC geralmente existe um permutador de calor intermediário o qual permite a limpeza do chamado "syngas" antes da combustão na turbina a gás. O gás produzido na unidade de gaseificação causa a sulfidação dos materiais, quer com base em ferro quer com base em níquel, os quais sofrem ataque severo se não fizerem parte de ligas adequadas de alumínio e cromo de modo a conduzirem à formação de camadas de alumina ou de óxidos de cromo [24]. Além disso, a atmosfera no permutador de calor é tal que durante o funcionamento formam-se depósitos nos tubos da caldeira. Estes depósitos consistem numa mistura de cinzas de carvão e/ou "char" e contêm quantidades relativamente grandes de cloretos de ferro e de metais alcalinos condensados [25].

A partir da refinação do petróleo bruto consegue-se obter os mais variados combustíveis e matérias-primas. A combustão dos derivados do petróleo conduz à emissão de gases com efeito de estufa para a atmosfera. O gás

natural apresenta uma combustão mais limpa do que qualquer outro derivado do petróleo. Acresce também, que no que respeita à emissão de gases com efeito de estufa (dióxido de carbono, dióxido de enxofre e óxidos de azoto), a combustão do gás natural apenas origina dióxido de carbono e uma quantidade de óxidos de azoto muito inferior à que resulta da combustão da gasolina ou do fuelóleo.

Utilizando-se a energia de recursos finitos, é indispensável assumir uma gestão cuidadosa desses recursos e garantir uma maior eficiência na forma como a consumimos, procurando salvaguardar um desenvolvimento sustentado e uma adequada protecção do ambiente.

Em 17 de Janeiro de 2008 o Conselho de Ministros aprovou uma Resolução que veio estabelecer a estratégia para o cumprimento das metas nacionais de incorporação de biocombustíveis (combustíveis com origem em fontes renováveis) nos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e outros). O Governo decidiu aumentar o objectivo existente de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis de 5,75 %, para 10 %, em 2010. Esta medida vem antecipar o objectivo da União Europeia para os biocombustíveis em dez anos, ou seja atingir os 10 %, em 2010, quando a UE prevê esta meta para 2020. O diploma prevê a possibilidade de venda de combustíveis com níveis de incorporação de biocombustíveis até 20 %, o que permitirá diminuir as emissões de CO₂ para a atmosfera e reduzir a dependência do petróleo e outros combustíveis fósseis.

3.2.2. Biomassa e resíduos

Os combustíveis de biomassa mais comuns são os resíduos agrícolas, madeira e plantas, que são colhidos com o objectivo de produzir energia. A partir da crise do petróleo de 1973, passou-se a prestar maior atenção à importância da biomassa como fonte energética, e no mundo inteiro, começaram a ser desenvolvidos programas visando o incremento da eficiência de sistemas para a combustão, gaseificação e pirólise da biomassa. A produção de energia eléctrica a partir da biomassa, actual-

mente, é muito defendida como uma alternativa importante.

A biomassa é um combustível muito atraente para a produção de electricidade e para o sector dos transportes devido à sua disponibilidade, ao custo competitivo e ao facto de ser uma fonte renovável de energia. Para além disso, conduz a baixas emissões de SO₂ e é considerada neutra em termos de CO₂ se os combustíveis fósseis associados à sua recolha e transporte não forem tidos em conta. Se a biomassa for obtida na limpeza de florestas, o seu aproveitamento energético contribui igualmente para a diminuição dos fogos florestais. A combustão da biomassa para produção de energia permite reduzir a emissão de CO₂ relativamente ao uso de combustíveis fósseis dado que o seu tempo de regeneração é pequeno. Contudo, a composição química da biomassa pode causar formação significativa de depósitos durante a combustão e após combustão, o que origina intensa formação de escórias e incrustações na instalação. Tal facto pode levar a redução de transferência de calor, obstrução da instalação e aumento do tempo de paragem para remoção dos depósitos. Depósitos de sais alcalinos podem ainda causar corrosão dos componentes metálicos. A palha tem sido um dos tipos de biomassa mais corrosivo, causando problemas de corrosão nunca antes encontrados na queima dos combustíveis fósseis. A queima de palha origina emissão de dióxido de enxofre e cloreto de potássio, o que resulta na condensação de depósitos corrosivos nas superfícies metálicas tais como nos superaquecedores. O cloreto de potássio dos depósitos reage com o dióxido de enxofre, originando cloretos e sulfatos que atacam as superfícies metálicas. A regra geral de que quanto maior for o teor de cromo na liga melhor será a resistência à corrosão não se aplica aqui, verificando-se o contrário. O lixo municipal pode ser convertido em combustível para o transporte, indústrias e mesmo residências. Pode ser utilizado como combustível por queima directa após a separação dos componentes metálicos e trituração da matéria orgânica. Esta aplicação é já habitual-

mente utilizada em países desenvolvidos. Considera-se também o aproveitamento dos resíduos urbanos através da pirólise e do tratamento biológico.

A composição do resíduo urbano varia de acordo com o poder de compra, a cultura e a dimensão de cada comunidade.

Tal como acontece com a biomassa, a queima de lixo municipal para a produção de electricidade, origina atmosferas corrosivas, colocando limitações nas temperaturas do vapor a atingir e na eficiência eléctrica. O ataque corrosivo pode ser reduzido pela combustão da biomassa e/ou do lixo conjuntamente com carvão em leito fluidizado. A co-combustão de biomassa e de combustíveis fósseis tem sido uma importante área de investigação e desenvolvimento. Neste âmbito desenvolveram-se estudos em áreas tais como: optimização de sistemas de alimentação de biomassa; utilização das cinzas nas indústrias do cimento e betão; eliminação do risco da corrosão por cloretos nos superaquecedores; conhecimento da química dos cloretos alcalinos com vista à optimização de parâmetros; uso de catalisadores; etc. Tem-se pois efectuado importantes progressos relativamente às tecnologias de combustão e gaseificação envolvendo um vasto espectro de tipos de biomassa.

3.3. Composição do material

A selecção do material é geralmente feita com base na temperatura de serviço, nas tensões a que as estruturas vão estar sujeitas, na sua resistência à corrosão e erosão, e no seu custo. Os materiais devem possuir propriedades adequadas às condições a que vão ser submetidos.

Vários factores podem afectar o comportamento dos materiais, nomeadamente a presença de compostos corrosivos, a presença de elementos erosivos, efeito de ciclos térmicos, as flutuações na química do ambiente, o efeito do destacamento periódico dos depósitos formados, etc.

Na selecção dos materiais há que ter em conta não só a sua resistência à corrosão como também as suas propriedades mecânicas.

Como efeitos nocivos da corrosão referem-se: perda de secção da estrutura devido à remoção de material útil resultante da formação de produtos de corrosão; perda de secção útil devido à remoção de elementos de liga de reforço, ou a difusão de impurezas no interior do material que aumentam a sua fragilidade; alteração nas propriedades de transferência de calor dos materiais usados nos permutadores de calor devido à formação de uma camada na superfície dos mesmos com baixa conductividade térmica; efeitos tais como um aumento progressivo da temperatura de transição dúctil para quebradiço reduzindo a capacidade do componente para suportar um arrefecimento até à temperatura ambiente.

Os materiais a usar a altas temperaturas, devem muitas vezes ser resistentes à corrosão em dois meios diferentes. Por exemplo, um tubo de água numa caldeira com queima de carvão pulverizado estará sujeito a um ambiente do lado da combustão consistindo em gases de combustão e num depósito nas paredes do tubo com significativo gradiente de temperatura através da camada depositada, e do outro lado à acção da água a temperatura elevada. Todos os aços sem ou com baixos teores de elementos de liga são oxidados a temperaturas abaixo das quais a wustite, FeO , é estável (570°C para aço ao carbono não ligado [19]). O óxido formado por exposição ao ar apresenta uma camada interior de magnetite, Fe_3O_4 , e uma camada exterior de hematite, Fe_2O_3 . Geralmente, a espessura da camada de magnetite é consideravelmente maior do que a de hematite. Do lado dos tubos das caldeiras em que circula o vapor, a camada de produtos de corrosão conduz à redução da temperatura do metal para uma determinada temperatura água/vapor. Se o tratamento da água contiver pouco oxigénio, o óxido é totalmente constituído por magnetite. Com um tratamento de água rico em oxigénio, o óxido contém uma quantidade significativa de hematite, e a espessura total da película é significativamente menor.

Para aplicações a altas temperaturas,

como já referido em 2.1, os equipamentos são muitas vezes construídos em aços com altos teores de elementos de liga os quais contêm Fe, Cr, Ni, Co, Mo, W, V, Nb, entre outros, de modo a oferecerem resistências mecânica e à corrosão adequadas às condições de serviço a que vão estar sujeitos.

Relativamente à combustão, os problemas da corrosão a altas temperaturas, são resumidamente: aumento da corrosão nas paredes dos tubos de água, do lado da queima na parte inferior da fornalha devido aos depósitos contendo carbono não queimado, sulfatos de ferro não queimados e espécies contendo cloro; aumento da corrosão dos superaquecedores, do lado da queima, devido a depósitos contendo sulfatos complexos de ferro alcalinos; esboramento do óxido do lado do vapor, o qual se pode depositar na parte de baixo dos tubos, reduzindo o fluxo de vapor o que leva a sobreaquecimento, ou ser transportado com o vapor causando erosão da turbina; degradação das paredes dos tubos de água pelo hidrogénio, resultante da reacção do óxido de ferro com a água.

A presença de crómio no aço aumenta a temperatura de estabilidade do FeO , e a partir de determinado teor de crómio, o óxido é essencialmente constituído por uma camada protectora de Cr_2O_3 . Assim, foram desenvolvidas superligas com base em níquel ou cobalto, com teores elevados em crómio para serem usadas a temperaturas mais elevadas. Mas, à medida que o tempo decorreu, verificou-se que as camadas de Cr_2O_3 eram insuficientes, pois acima de cerca de 850°C em correntes gasosas com alta velocidade, ocorria perda da camada como resultado da posterior oxidação do Cr_2O_3 dando origem a espécies voláteis CrO_3 . Por tal motivo desenvolveram-se superligas com teor suficiente de alumínio para formar uma camada protectora de alumina, Al_2O_3 . Contudo, o desenvolvimento de superligas para resistências superiores eventualmente prejudicou a capacidade da liga para formar uma camada protectora de alumina [19]. Assim, foram desenvolvidas superligas revestidas, geral-

mente com base em níquel. Desenvolveram-se revestimentos capazes de originarem uma camada exterior protectora de alumina, com boa aderência ao substrato com elevada resistência.

Como, também já referido em 2.2.2, desenvolvimentos recentes consistiram nos “Revestimentos de Barreira Térmica” (TBC) com baixa condutividade térmica. Revestimentos muito finos com excelente aderência, de zircónia estabilizada com ítrio têm sido aplicados em pás de turbinas. Para criar aderência é usado um primeiro revestimento de alumina. O crescimento do óxido no chamado “revestimento de ligação”, neste domínio designado por “Óxido de Crescimento Térmico” (TGO), é da maior importância, bem como a aderência entre ele e o óxido TBC. Aspectos ligados ao comportamento dos TBC foram já referidos (ver 2.2.2).

Nas Tabelas 1 e 2 apresentam-se uma lista de materiais para caldeiras para centrais termoeléctricas com diferentes condições de vapor, e a composição básica dessas ligas respectivamente, segundo Viswanathan [26]. Alguns destes materiais foram objecto de estudos nos projectos europeu AD700 e americano DOE/OCDO. O projecto

Thermie/AD700 teve início em 1998, com financiamento da Comissão Europeia, com significativa participação de uma central a carvão da Alemanha, e tem como meta uma temperatura de vapor de 700 °C [27]. Nos EUA a meta foi ainda mais ambiciosa, de cerca de 35 MPa e 732 °C [27]. Foi estabelecido um consórcio englobando o “Electric Power Research Institute” (EPRI) e fabricantes de caldeiras, tendo sido o projecto patrocinado pelo “Department of Energy” (DOE) e pelo “Ohio Coal Development Office” (OCDO) [27]. Num futuro próximo estará disponível a nova tecnologia Ultra Supercrítica (USC) designada Avançada Ultra Supercrítica (AUSC). A iniciativa “Clean Coal Power” do DOE tem como meta a temperatura de 675 °C em 2010 (45-50 % de eficiência) e 760 °C em 2020 (50-60 %) de eficiência).

De acordo com as Tabelas 1 e 2, para 760 °C/35 MPa, as ligas de níquel Haynes230, INCO740 e CCA617 foram seleccionadas para secções densas, barriletes a alta temperatura, condutas e tubagem SA/RA; os aços austeníticos HR6W e Super304H para tubagem a alta temperatura; e o aço ferrítico SAVE12 para ambas as aplicações a

temperaturas mais baixas.

K. Natesan e outros [28] estudaram a velocidade de corrosão de vários aços e ligas de níquel utilizando cinzas de queima de carvão preparadas artificialmente, sem e com cloreto de sódio.

As cinzas tinham as composições de: 30 % Al_2O_3 , 30 % SiO_2 , 30 % Fe_2O_3 , 5 % Na_2SO_4 e 5 % K_2SO_4 , e de 29,25 % Al_2O_3 , 29,25 % SiO_2 , 29,25 % Fe_2O_3 , 5,625 % Na_2SO_4 , 5,625 % K_2SO_4 e 1 % NaCl , respectivamente. Alguns dos resultados obtidos nesses estudos constam da Figura 3 [28]. Na Figura 4 apresenta-se a velocidade de corrosão em função da temperatura segundo Natesan [29].

A corrosão nos permutadores de calor de gaseificadores é em muitos aspectos semelhante à que ocorre nas caldeiras em que o teor de NO_x é baixo. A actividade do oxigénio no gás é baixa, ao contrário do que ocorre com o carbono e o enxofre. Geralmente a atmosfera é menos severa, dado que os depósitos na superfície metálica usualmente são menos agressivos. Por tal motivo e por questões económicas têm sido muitas vezes usados aços ferríticos com baixo teor de elementos de liga e revestimentos de alumínio aplicados à

Tabela 1 - Lista de materiais para vários componentes de caldeiras a carvão em condições de vapor Ultra Supercríticas (USC) e Ultra Supercríticas Avançadas (AUSC)¹⁾ [26].

Componente	593 °C / 593 °C	620 °C / 620 °C	650 °C / 650 °C	700 °C / 700 °C ²⁾	732 °C / 760 °C ³⁾
Barrilete de descarga para SA / Tubagem de vapor principal	P21, P92, E911	P92, P122, E911, SAVE12	NF12, CCA617	Nimonic263, CCA617	IN740
Barrilete de descarga para SA / Tubagem de RA	P21, P92, E911	P92, P122, E911	NF12, CCA617	Nimonic263	IN740
Painéis do SA ⁴⁾	Super304H, HR3C, 347HFG	Super304H, HR3C, 347HFG	NF709, Cr30A	Super304H, Sanicro25, HR3C, 310N	IN617, 347HFG
SA final ⁴⁾	Super304H, HR3C, 347HFG	HR6W, HR120, HR3C	IN617	IN617, IN740	IN740
RA primário ⁴⁾	Super304H, HR3C, 347HFG	Super304H, HR3C, 347HFG	NF709, Cr30A, Super304H	Sanicro25, HR3C, Super304H	304H, 347HFG
RA final ⁴⁾	Super304H, HR3C, 347HFG	Super304H, HR3C, 347HFG	IN617	IN617, IN740	Haynes230, Super304H, HR120
Economizador	SA210C	SA210C	SA210C	SA210C	SA210C
Tubos de água nas paredes da fornalha, inferiores	T11, T12, T22	T22	T22	T23	T23
Tubos de água nas paredes da fornalha, superiores	T23, HCM12	T23, HCM12	T23, HCM12	TIB1010, 7CrMoV, T23, HCM12	T92, HCM12

¹⁾ Pressão de vapor assumida nesta tabela de 4500 psi; ²⁾ Com base no Projecto Europeu AD700; ³⁾ Com base no Projecto DOE/OCDO; ⁴⁾ Para condições de corrosividade, elevado teor em sulfatos / baixo teor em NO_x Tubos SA/RA e de água da caldeira podem requerer revestimento com IN72 (42% Cr). Esta tabela é apenas para informação genérica, e não inclui todos os pormenores consideradas pelo projectista. A condição de serviço listada em cada coluna representa as condições máximas de serviço.

Tabela 2 - Ligas candidatas para caldeiras USC e AUSC [26].

Liga	Composição Nominal	Aplicação	Código ASME
Haynes230*	57Ni-22Cr-14W-2Mo-La	C, Tubos de SA / RA	2063
INC0740*	50Ni-25Cr-20Co-2Ti-2Nb-V-Al	C, Tubos de SA / RA	
CCA617*	55Ni-Cr-3W-8Mo-11Co-Al	C, Tubos de SA / RA	1956
HR6W*	43Ni-23Cr-6W-Nb-Ti-B	Tubos de SA / RA	
Super304H*	18Cr-8Ni-W-Nb-N	Tubos de SA / RA	
Save12*	12Cr-W-Co-V-Nb-N	C	
NF616 (P-92)	9Cr-2W-Mo-V-Nb-N	Tubos APC	2179
HCM2S (P-9)	2-1/4Cr-1.5W-V	Tubos APC	2199
HCM12	12Cr-1Mo-1W-V-Nb	Tubos APC	
347HFG	18Cr-10Ni-Nb	Tubos de SA / RA	2159
NF709	20Cr-20Ni-Nb-N	Tubos de SA / RA	
HR3C	25Cr-20Ni-Nb-N	Tubos de SA / RA	2113
HCM12A (P122)	12Cr-1.5W-Mo-V-Nb-N	C	2180
NF12	11Cr-2.6W-2.5Co-V-Nb-N	C	
IN625	21,5Cr-9Mo-5Fe-3,6Nb-Al-Ti	C, T	1409
HR120	Ni-33Fe-25Cr-N	T	2315
E911	9Cr-1Mo-1W-V-Nb-N	C	
Sanicro25	22Cr-25Ni-3,5W-3Cu-Nb-N		

* Ligas estudadas no Projecto DOE/OCDO; C - Conduta; SA - Superaquecedor; RA - Reaquecedor; APC - Água das Paredes da Caldeira; T-Tubos.

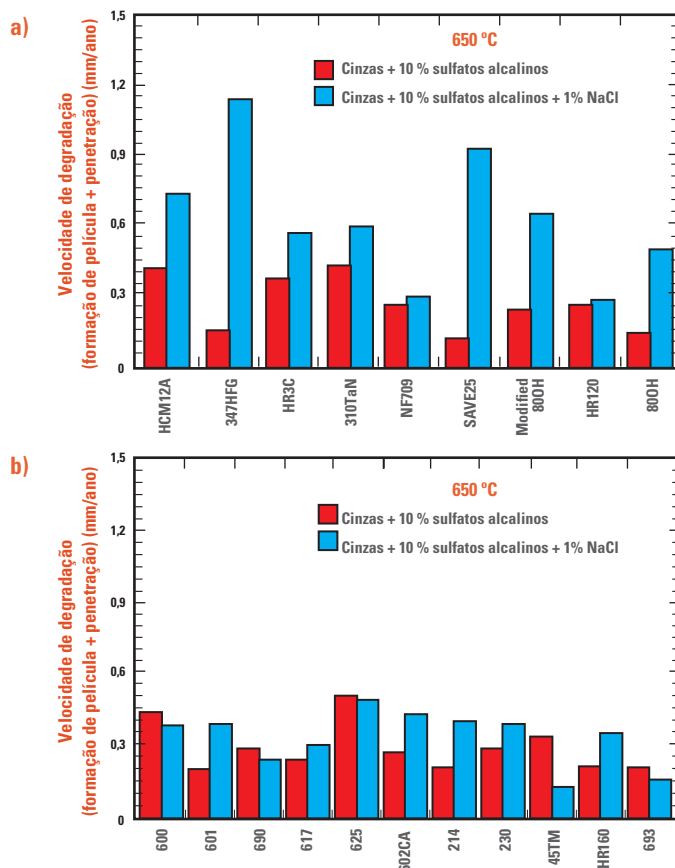


Fig. 3 - Velocidade de exfoliação mais velocidade de penetração para ligas com base em Fe (a) e Ni (b) ensaiadas a 650 °C em duas misturas diferentes de cinzas do carvão, segundo Natesan. Adaptado de [28].

chama. Contudo, a composição do gás depende do *design* do gaseificador e das características do combustível usado. As condições do vapor num gaseificador são altamente sulfidizantes e requerem o desenvolvimento de novas técnicas de revestimento que conduzam a adequada resistência à corrosão.

Muitos materiais metálicos sofrem falha por corrosão nas atmosferas de gaseificação do carvão. Ligas com alto teor em níquel são mais susceptíveis ao ataque por sulfidização devido à formação do eutético Ni-Ni₃S₂ que funde a 635 °C [30]. O aumento do teor de Cr para níveis superiores a 25 % em massa nas ligas Fe-Cr-Ni geralmente tem efeito significativamente positivo na resistência contra a corrosão por sulfidização [26]. Mesmo em condições em que o Cr₂O₃ é estável, pode ocorrer ataque por sulfidização. Os elementos de liga que formam um sulfeto estável podem sofrer difusão através da camada de óxido e eventualmente formar um sulfeto na superfície da camada de óxido, conduzindo a corrosão por um mecanismo de quebra. O enxofre pode migrar ao longo das fronteiras de grão e quebrar a camada protectora. Este tipo de corrosão pode ser evitado pela existência de uma camada barreira à difusão. A adição de Al, Co, Ti e Si pode aumentar a resistência à sulfidização [30]. Segundo Krishnan e outros [30] a formação de um filme barreira estável contendo Al₂O₃, SiO₂ ou TiO₂ é parcialmente responsável pelo aumento da resistência à corrosão. Resumidamente, pode-se dizer que a corrosão consiste numa competição entre as reacções de oxidação e de sulfidização. As ligas com base em Fe e Ni são susceptíveis a sulfidização a altas temperaturas, a não ser que sejam fortalecidas com elevados teores de Cr, Al e Ti. Estes elementos devem estar presentes não só na liga em geral, como nos filmes formados na superfície da liga.

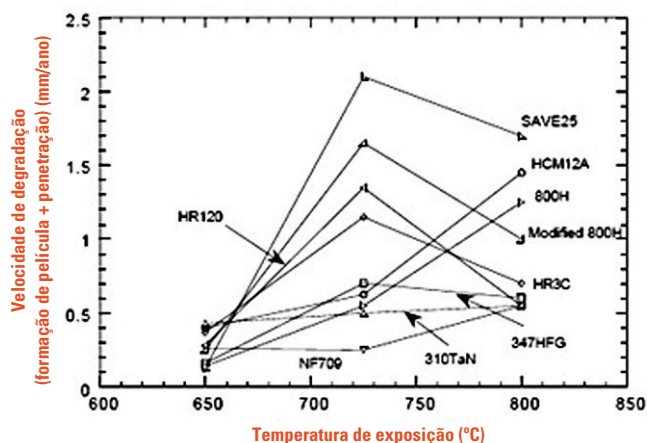


Fig. 4 - Velocidade de exfoliação mais velocidade de penetração para várias ligas em função da temperatura de exposição, segundo Natesan. Adaptado de [29].

4. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Em sistemas de produção de energia é essencial a escolha adequada dos materiais para que se obtenha aumentos significativos da eficiência energética. Escolha inadequada representa um dos maiores factores de custos e uma limitação, quer à implementação de novas tecnologias de produção, quer à adaptação das centrais termoeléctricas a novos combustíveis, reduzindo assim as possibilidades de melhoria das condições ambientais.

Foi feita revisão da literatura sobre materiais para equipamento de produção através de tecnologias associadas aos processos de conversão termoquímica (combustão, nomeadamente em leito fluidizado, gaseificação, liquefacção e pirólise), com especial ênfase para caldeiras de centrais termoeléctricas funcionando em condições de vapor ultra-supercríticas (USC) e ultra-supercríticas avançadas (AUSC), incluindo resultados relativos a estudos efectuados na Europa e nos EUA no âmbito dos projectos AD700eDEO/OCDO respectivamente. Por questões ambientais e com vista a aumentar a eficiência energética em centrais termoeléctricas, as condições de vapor têm evoluído para condições de temperatura e pressão cada vez mais elevadas, esperando-se que atinjam 760 °C e 35 MPa nos próximos 15 anos. Assim, tem-se efectuado o estudo de materiais, com custo aceitável, que possam ser sujeitos a condições mais severas que as verificadas nas centrais termoeléctricas convencionais.

A escolha dos materiais para caldeiras e turbinas depende das condições de funcionamento, do combustível usado, do *design* das caldeiras e turbinas e dos componentes específicos a que se destinam.

Tendo em vista a redução de custos de investimento, tem-se efectuado o desenvolvimento de aços com resistência ao calor mais elevada, capazes de serem usados a temperaturas superiores a 650 °C, os quais poderão substituir parte das ligas de níquel de custo mais elevado.

Os aços ferríticos 9Cr estiveram em desenvolvimento durante mais de 25 anos, referindo-se os aços P91, P92 (NF616) e E911. Devido a problemas com os aços 9Cr, principalmente falhas prematuras por fluência em zonas de soldadura afectadas pelo calor, desenvolveram-se aços ferríticos com 11-12 % Cr, tais como o T122 (HCM12A) e o 12Cr-2W-VNbN, e mais recentemente outros com teor em W superior e com Co, tais como o NF12 e o SAVE12, com propriedades mecânicas superiores.

Devido ao seu alto teor em crómio, os aços austeníticos apresentam resistência à oxidação muito superior às dos aços ferríticos e martensíticos, mas podem apresentar fadiga térmica elevada devido às suas baixas conductividades térmicas e aos seus altos coeficientes de expansão. Foi desenvolvido o aço inoxidável austenítico CF8C plus, a partir do aço CF8C equivalente ao aço tipo 347, usando elementos de liga não dispendiosos, com vista a obter um material com boas propriedades

mecânicas a altas temperaturas, e ao mesmo tempo com boas características de fabrico, resistência ao desgaste a quente, sem necessidade de têmpera e com facilidade de soldadura. Foram desenvolvidos outros aços 18 % Cr-8 % Ni, nomeadamente o TP347H e posteriormente o TP347HFG tendo como base o aço TP347, e os TP304CuCbN e Tempaloy A-1 com base no aço TP304H. Relativamente aos aços 20-25 % Cr, como desenvolvimentos mais recentes citam-se Alloy 800H, TP310NbN, Tempaloy A-3, NF709, SAVE25 e SANICRO25. A resistência à oxidação de aços ferríticos e de aços austeníticos pode ser melhorada com a aplicação de revestimentos ricos em Cr. Os materiais usados para pás de turbinas podem ser revestidos quer com materiais resistentes ao calor (revestimentos MCrAlY) quer com materiais isolantes do calor (revestimentos cerâmicos de camada barreira - TBC), aumentando-se a vida útil das pás.

Relativamente aos materiais para caldeiras a carvão funcionando em condições de vapor USC, para tubos de superaquecedores e reaquecedores devem ser usados aços austeníticos, tais como os Super304H, HR3C, 347HFG e NF709. Pode ser requerida a aplicação de revestimentos com alto teor de crómio, como o N72 (42 % Cr), dependendo da corrosividade do carvão usado. Acima de 675 °C, para esta aplicação, é necessário recorrer-se ao uso de ligas de níquel, tais como as Inconel 740, Haynes 230 e CCA617. Para temperaturas acima de 650 °C, podem também ser seleccionadas estas ligas, para secções espessas, tais como bariletes e condutas. Optimização de C, Nb, Mo e V, e substituição parcial de W por Nb nos aços 9-12 Cr deram origem aos aços P122 (HCM12A), P92 (NF616) e E911, os quais podem ser usados nesta aplicação até 620 °C, enquanto o aço NF12, com 12 % Cr, pode ser usado até 650 °C. Para os tubos onde passa a água, nas secções superiores, na gama de 595-700 °C parecem ser promissores os aços HCM25 e 7CrMoVTiB1010, contendo 2,5 % Cr. Para centrais com parâmetros de vapor AUSC são usados aços 9Cr mais re-

centes, como o T/P92 (NF616). Para os tubos onde passa a água, nas secções inferiores, podem ser usados aços com 2,5 % Cr (T11 e T12 para temperaturas até 620 °C, e T22 até 650 °C) e acima de 700 °C o aço T23. Contudo, em atmosferas com baixo teor de NOx, estes devem ser revestidos com ligas contendo mais do que 18-20 % Cr, nomeadamente com IN72.

A gaseificação da biomassa aparece, como alternativa limpa e renovável de energia. Contudo, requiere materiais com excelente resistência a gases contendo enxofre em atmosferas altamente redutoras, sendo as ligas com base em Fe e Ni susceptíveis a sulfidização a altas temperaturas, a não ser que sejam fortalecidas com elevados teores de Cr, Al e Ti.

Referências

- [1] J. Hald, V. Viswanathan and F. Abe, *Energy Materials*, 1, 1, 1 (2006).
- [2] F. Starr, *Energy Materials*, 1, 1, 7 (2006).
- [3] (Review of Status of Advanced Materials for Power Generation), Cleaner Coal Technology Programme, Technology Status Report 018, October (2002). www.berr.gov.uk/files/file20906.pdf. Acesso em 03/03/2008.
- [4] H. K. Danielsen and J. Hald, *Energy Materials*, 1, 1, 49 (2006).
- [5] ASTM A335/A335M – 06. (Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High Temperature Service) ASTM, Philadelphia, EUA (2006).
- [6] J. Hald (Creep Resistant 9-12 % Cr Steels – Long-Term Testing, Microstructure Stability and Development Potentials), in *Proceedings of 1st International Conference on Super-High Strength Steels*, Associazione Italiana di Metallurgia, Nov, Rome, Italy (2005). www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2005/LINK/146.pdf. Acesso em 19/06/2008.
- [7] G. Cumino, S. Di Cuonzo, A. Di Gianfrancesco and O. Tass, *Lat. Am. Appl. Res.*, 32, 3, 229 (2002).
- [8] ASTM A213/A213M – 08. (Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes), ASTM, Philadelphia, USA (2008).
- [9] F. Masuyama, *ISIJ Int.*, 41, 6, 612 (2001).
- [10] J. P. Shingledecker, P. J. Maziasz, N. D. Evans, M. L. Santella and M. J. Pollard, *Energy Materials*, 1, 1, 25 (2006).
- [11] ASTM A297/A297M – 07. (Standard Specification for Steel Pipe Castings, Iron-Chromium and Iron-Chromium-Nickel, Heat Resistance, for General Application), ASTM, Philadelphia, USA (2007).
- [12] R. Viswanathan, R. Purgert and U. Rao (Materials Technology for Advanced Coal Power Plants) dti – Department of Trade and Industry, DTI/Pub URN 02/1267. <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/LINK/188.pdf>. Acesso em 03/03/2008.
- [13] R. Viswanathan and W. Bakker, *J. Mater. Eng. Perform.*, 10, 1, 81 (2001).
- [14] (Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities). <http://www.Nap.edu/catalog/5038.html>. Acesso em 18/04/2008.
- [15] N. S. Cheruvu, K. S. Chan and R. Viswanathan, *Energy Materials*, 1, 1, 33 (2006).
- [16] W. Gao and Zhengwei Li, *Materials Research*, 7, 1, 175 (2004).
- [17] (High Temperature Protective Coatings), Technical Bulletin A6, Aremco Products, INC. http://www.aremco.com/PDFs/A6_09.pdf. Acesso em 13/05/2008.
- [18] Norman R. Mowrer (Polysiloxanes), Performance Coatings & Finishes Group, Ameron International, CA, USA. http://ppgamercoatus.ppgpmc.com/psx/docs/presentation_polysiloxanes.pdf. Acesso em 13/05/2008.
- [19] J. Stringer, *Materials Research*, 7, 1, 1 (2004).
- [20] W. Bakker, *Materials Research*, 7, 1, 53 (2004).
- [21] H. Fujikawa and Y. Shida, *Mater. Corros.*, 47, 4, 190 (1996).
- [22] J. Tylczark, J. Rawers and T. Adler, (High Temperature Erosion Testing in a Gasifier Environment), U.S. Department of Energy, Albany Research Center, USA. www.osti.gov/bridge/servlets/purl/895243-1RbcWK/. Acesso em 13/05/2008.
- [23] S. Mrowec, *Oxidation of Metals*, v.44, Nº 1-2, 177 (1995).
- [24] K. Weulersse-Mouturat, G. Moulin, P. Billard and G. Pierotti, *Mater. Sci. Forum*, v. 461-464, 973 (2004).
- [25] S. Osgerby, D. D. Gohil and S. R. J. Saunders, (Cyclic High Temperature Corrosion in Coal Gasification Plant and Down Time Corrosion. A Procedure for Laboratory Tests to Simulate Industrial Experience), CMMT (MN)025, 1998. <http://midas.npl.co.uk/midas/content/mn025.html>. Acesso em 14/05/2008.
- [26] V. Viswanathan, R. Purgert and P. Rawls, *Adv. Mater. Processes.*, 168, 8, 47, (2008).
- [27] T. Otsuka and M. Kaneko, *Journal of Power and Energy Systems*, 2, 3, 1009 (2008).
- [28] K. Natesan, A. Purohit and D. Rink (Coal-Ash Corrosion of Iron and Nickel Based Alloys). www.ms.ornl.gov/fossil/Publications/Highlights/anl-4.pdf. Acesso em 13/05/2008.
- [29] K. Natesan, A. Purohit and D. L. Rink (Fireside Corrosion of Alloys For Combustion Power Plants) in *Proceedings of 16th Annual Conference on Fossil Energy Materials*, April, Baltimore, USA (2002). <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/02/materials/Natesan.pdf>. Acesso em 13/05/2008.
- [30] G. N. Krishnan, R. Malhotra and A. Sanjurjo (Diffusion Coatings for Corrosion Resistant Components in Coal Gasification Systems), Technical Report, U.S. Department of Energy, National Energy Technology Center, May, Pittsburgh, PA 15236 (2004). http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=0&page=0&osti_id=828177. Acesso em 14/05/2008.